

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-276194

(43)Date of publication of application : 09.10.2001

(51)Int.Cl.

A61L 9/00

A61L 9/01

A61L 9/16

B01D 53/86

B01J 20/18

B01J 20/20

B01J 21/06

B01J 23/06

B01J 23/14

B01J 23/30

B01J 27/18

B01J 35/02

B01J 37/02

(21)Application number : 2000-095815

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : TANAKA HIROKI  
KOBAYASHI CHIHIRO  
SHONO NOBUHIRO

### (54) DEODORIZING CATALYST MATERIAL

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deodorizing catalyst material capable of efficiently removing various odor components over a long period.

SOLUTION: The deodorizing catalyst material contains an adsorbent, a photocatalyst and an inorganic complex composition. The adsorbent is an inorganic porous substance containing at least one kind selected from the group consisting of activated charcoal, high silica zeolite, silica gel, sepiolite, bentonite, and magnesium sulfide. The photocatalyst is either titanium oxide, zinc oxide, tin oxide or tungsten oxide. The inorganic complex composition contains a bivalent metal hydroxide and a tetravalent metal phosphate.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The deodorization catalyst ingredient which comes to contain an adsorbent, a photocatalyst, and an inorganic system compound constituent.

[Claim 2] The deodorization catalyst ingredient according to claim 1 said whose adsorbent is the inorganic system porosity matter.

[Claim 3] The deodorization catalyst ingredient according to claim 2 which comes to contain at least one sort in the group which said inorganic system porosity matter becomes from activated carbon, a high silica zeolite, silica gel, sepiolite, a bentonite, and magnesium sulfate.

[Claim 4] claims 1-3 characterized by said photocatalyst being any one of titanium oxide, a zinc oxide, the tin oxide, and tungstic oxide -- a deodorization catalyst ingredient given in any they are.

[Claim 5] claims 1-4 to which said inorganic system compound constituent is characterized by containing a metal hydroxide and metallic phosphate -- a deodorization catalyst ingredient given in any they are.

[Claim 6] The deodorization catalyst ingredient according to claim 5 characterized by the metal of said metal hydroxide being divalent.

[Claim 7] The deodorization catalyst ingredient according to claim 5 or 6 characterized by the electronegativity of the metal of said metal hydroxide being small.

[Claim 8] claims 5-7 characterized by the metal of said metallic phosphate being tetravalence -- a deodorization catalyst ingredient given in any they are.

[Claim 9] a front face -- claims 1-8 -- the deodorization catalyst member which has the base material covered with the deodorization catalyst ingredient of a publication by either.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the deodorization catalyst ingredient which comes to contain an adsorbent, a photocatalyst, and an inorganic system compound constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the living environment of a home, office, a hospital, etc., the interest about various offensive odors is high. Lower fatty acid, such as aldehydes, such as sulfur content compounds, such as nitrogen content compounds, such as many compounds, for example, ammonia, and amines (for example, a trimethylamine, triethylamine, etc.), a hydrogen sulfide, and methyl mercaptan, formaldehyde, and an acetaldehyde, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, and a valeric acid, is contained in these odor component or an injurious ingredient. Thus, various odor components, such as neutral odor components, such as basic odor components, such as acid odor components, such as lower fatty acid, and a nitrogen content compound, a sulfur content compound, and aldehydes, exist in a living environment. An actual offensive odor component is complicated and it is difficult to remove effectively two or more components from which a class differs.

[0003] Research of the processing technique over such an offensive odor prospers in recent years, and various cures like the masking method, chemical approach, and living thing-deodorizing method and an adsorption process are proposed.

[0004] In order to remove a malodorous substance, various deodorization catalysts, for example, the deodorization catalyst which made fiber support an adsorbent, are used.

[0005] Moreover, a maintenance free is aimed at and photocatalysts including titanium oxide are used as a deodorization ingredient using the powerful oxidizing power.

[0006] In addition, the deodorization catalyst which made fiber support an adsorbent and titanium oxide is proposed.

[0007] However, as an adsorbent from which the odor component in gas is removed, although it is effective in one of the basic components, such as acidic components, such as a hydrogen sulfide, or ammonia, that which is almost ineffective to another side is common.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the amount of adsorption of an odor component reached saturation adsorption capacity, it was impossible to deodorize the deodorization catalyst ingredient used from the former, since a limitation is in adsorption capacity when it consists of only adsorbents.

[0009] Specific surface area was about [ 300m ] 2/g, since it was not so large, a rate of adsorption is slow and the capacity of just the photocatalyst was inadequate [ when a photocatalyst was used, since a reaction was solid-state surface reaction, the component in air once needed to be adsorbed on the catalyst front face, but / oxidization and titanium itself ].

[0010] Moreover, with the deodorization catalyst which made fiber support an adsorbent and titanium oxide, even if the favor of an adsorbent is enough as the adsorption capacity force, although titanium oxide is solid acid therefore, adsorption to a sour gas will be performed by only the adsorbent, and the diffusion to titanium oxide is hard to be performed. When the sour gas fills the adsorption site of an adsorbent and reached saturation adsorption capacity, without being spread and decomposed, the deodorization effectiveness of it will be lost. Therefore, a catalyst which adsorbs a sour gas separately had to be prepared.

[0011] Therefore, the purpose of this invention is about various odor components to offer [ efficient and ] a deodorization catalyst ingredient removable over a long period of time. Other purposes of this invention are to offer the deodorization catalyst ingredient which has high removal ability to an acid odor component and a basic odor component. The purpose of further others of this invention is irrespective of the existence of an optical exposure to offer the deodorization catalyst ingredient from which an odor component is efficiently removable. Still more nearly another purpose of this invention is to offer the deodorization catalyst ingredient which has the outstanding property like the above.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, an adsorbent, a photocatalyst, and an inorganic system compound constituent, By using the deodorization catalyst ingredient which used together the compound constituent which consists of the adsorbent of the inorganic system porosity matter, the photocatalyst which has photocatalyst functions, such as titanium oxide and a zinc oxide, specific phosphate, and a hydroxide especially While various odor components were removable, it found out that the removal ability to an odor component continued over a long period of time, and this invention was completed.

[0013] In the 1st invention, the deodorization catalyst ingredient which comes to contain an adsorbent, a photocatalyst, and an

inorganic system compound constituent is offered.

[0014] In this invention, since a compound constituent exists in the front face of each of that ingredient, the adsorbent which stuck only to specific gas can also show high catalytic activity, and can adsorb various odor components. Moreover, even if a photocatalyst is solid acid, diffusion to the photocatalyst of a sour gas comes to be performed, a series of adsorption, diffusion, and decomposition reactions of an odor component start, and the deodorization effectiveness continues over a long period of time.

[0015] In the 2nd invention, said adsorbent offers the deodorization catalyst ingredient 1st given in invention which is the inorganic system porosity matter.

[0016] Since the inorganic system porosity matter used has a large specific surface area in this invention, The adsorption property that a rate of adsorption is quick, and is the matter which was excellent as an adsorbent, and it should adsorb In the case of an alkali smell [ like ammonia or an amine ] whose malodorous substance is By adsorbing a malodorous substance at the porosity part, or combining an offensive odor component with the moisture with which the porosity part was adsorbed further (dissolution), when adsorption deodorization is attained and a compound constituent exists also about acid smells, such as a hydrogen sulfide containing a sulfur content, it can adsorb. Moreover, in order not to receive own photocatalyst \*\*\*\* decomposition although it is the inorganic system porosity matter therefore, the intermediate product leading to a nasty smell is not generated.

[0017] In the 3rd invention, the deodorization catalyst ingredient 2nd given in invention which comes to contain at least one sort in the group which said inorganic system porosity matter becomes from activated carbon, a high silica zeolite, silica gel, sepiolite, a bentonite, and magnesium sulfate is offered.

[0018] In this invention, although the used inorganic system porosity matter is what adsorbs an odor component, and a thing for supporting a photocatalyst and fixing further, since the common inorganic system porosity matter has a big difference in the capacity which carries out adsorption immobilization of the photocatalyst, it is desirable to use at least one sort chosen from the above-mentioned group. If such specific matter is used, the content of the photocatalyst in a deodorization catalyst can be raised sharply.

[0019] In the 4th invention, a deodorization catalyst ingredient given in any of the 3rd invention they are is offered from the 1st invention characterized by said photocatalyst being any one of titanium oxide, a zinc oxide, the tin oxide, and tungstic oxide.

[0020] In this invention, if an offensive odor component is decomposed when activity uses the high, large photocatalyst of oxidizing power, an adsorbent or the photocatalyst itself will recover the adsorption capacity force, and it will carry out adsorption immobilization of the further malodorous substance. Repeat deodorization over a long period of time can be performed by repeating the above operation. Especially, it is  $\text{TiO}_2$ . You may be any, such as an anatase mold, a bull kite mold, a rutile mold, and an amorphous mold. desirable  $\text{TiO}_2$  \*\*\*\* -- anatase mold titanium oxide is contained.

[0021] In the 5th invention, a deodorization catalyst ingredient given in any of the 4th invention they are is offered from the 1st invention said whose inorganic system compound constituent is characterized by containing a metal hydroxide and metallic phosphate.

[0022] By using an inorganic system compound constituent, by generating a hydroxide and the mixed gel compound of water-insoluble nature phosphate, and mixing to an adsorbent and a photocatalyst, improvement in catalytic activity and the adsorption capacity force starts, and what has deodorized only the odor component of former specification can remove various odor components now efficiently over a long period of time in this invention.

[0023] In the 6th invention, the 5th invention characterized by the metal of said metal hydroxide being divalent is provided with the deodorization catalyst ingredient of a publication.

[0024] In this invention, by using the hydroxide of divalent metal, a hydroxide and the mixed gel compound of water-insoluble nature phosphate are generated, and deodorization of an acidic component, especially a sulfide is strengthened by mixing to an adsorbent and a photocatalyst.

[0025] The divalent metal which forms a hydroxide does not ask how of the group of a periodic table, but should just be a metal of bivalence. Periodic table 8 group elements, such as periodic table 7A group elements, such as periodic table 6A group elements, such as periodic table 2B group elements, such as periodic table 2A group elements, such as periodic table 1B group elements, such as copper, magnesium, calcium, strontium, and barium, zinc, and cadmium, chromium, and molybdenum, and manganese, iron, a ruthenium, cobalt, a rhodium, nickel, and palladium, etc. are mentioned to a divalent metal. The hydroxide of these divalent metals may be used independently, and it may be used, mixing two sorts or more than it.

[0026] Periodic-table 8 group elements, such as periodic-table 7A group elements, such as periodic-table 2B group elements, such as periodic-table 1B group elements, such as transition metals, for example, copper etc., and zinc, and manganese, iron, cobalt, and nickel, are contained in a desirable divalent metal. Copper, zinc, etc. are contained in an especially desirable divalent metal, and iron, cobalt, and nickel are also desirable.

[0027] The hydroxide of these divalent metals is usually water-insoluble nature or poor solubility in the acescence thru/or a weak alkaline field (pH 4-10). Moreover, although said hydroxide may be a crystalline substance, it is amorphous in many cases. Moreover, said hydroxide may be a kind and may be two or more sorts of metal hydroxides.

[0028] In the 7th invention, the 5th invention or invention of the 6th characterized by the electronegativity of the metal of said metal hydroxide (M-O-H) being small is provided with the deodorization catalyst ingredient of a publication.

[0029] In this invention, when the electronegativity of the metal (a notation is set to M) of a metal hydroxide is small, it becomes easy to repel a metal with the electron pair of oxygen ion, and association becomes weaker. Conversely, O-H association becomes strong and it is M-O-H.  $\rightleftharpoons$  In order that dissociation of  $\text{M}^{++}\text{OH}^-$  may become advantageous and a surface metal ion

may act as a base point, deodorization of an acidic component, especially a sulfide is strengthened.

[0030] With a metal with small electronegativity, a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium magnesium, calcium, strontium, barium, a scandium, an yttrium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, manganese, a tungsten, zinc, cadmium, aluminum, a gallium, an indium, etc. are mentioned. Especially among these metals, zinc is desirable and magnesium, calcium, beryllium, and aluminum also have it. [ desirable ]

[0031] In the 8th invention, a deodorization catalyst ingredient given in any of the 7th invention they are is offered from the 5th invention characterized by the metal of said metallic phosphate being tetravalence.

[0032] In this invention, if a tetravalent metal is used, a hydroxide and the mixed gel compound of water-insoluble nature phosphate will be generated, and the adsorption capacity of an adsorbent and a photocatalyst will improve by mixing to an adsorbent and a photocatalyst.

[0033] As long as the tetravalent metal which forms phosphate is a tetravalent metal, especially the group in a periodic table is not restricted. A periodic table 4 group element (titanium, a zirconium, a hafnium, thorium, etc.), for example, 4A group elements, and 4B group elements (germanium, tin, lead, etc.) are contained in a tetravalent metal. the metal which belongs to a periodic table 4A group element among these metals, for example, titanium, a zirconium, a hafnium, and 4B group element, for example, tin, -- \*\* -- it is desirable. Especially, titanium and a zirconium are desirable and tin's are desirable.

[0034] Various phosphoric acids, for example, orthophosphoric acid, a metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, triphosphoric acid, 4 phosphoric acids, etc. are contained in the phosphoric acid which constitutes phosphate. A phosphoric acid is orthophosphoric acid, a metaphosphoric acid, or a pyrophosphoric acid in many cases. Moreover, phosphoric-acid hydrogen salt, such as orthophosphoric acid hydrogen salt, is also contained in phosphate. In addition, in this specification, when not making reference especially, a "phosphoric acid" means orthophosphoric acid.

[0035] The phosphate of these tetravalent metals is usually water-insoluble nature or poor solubility. Furthermore, although said phosphate may be a crystalline substance salt, it is an amorphous salt preferably. these tetravalent metallic phosphate is independent -- or two or more sorts can be used, combining.

[0036] In the 9th invention, the deodorization catalyst member which has the base material with which the front face was covered with the deodorization catalyst ingredient of a publication from the 1st invention by either of the 8th invention is offered.

[0037] In this invention, while various odor components are removable by covering a base material front face with a deodorization catalyst ingredient, the catalyst which the removal ability to an odor component maintains over a long period of time is acquired.

[0038]

[Embodiment of the Invention] This invention is not limited by these examples although the gestalt of operation of this invention is explained below based on an example.

[0039]

[Example] an example 1 -- the example when using the inorganic system porosity matter as activated carbon, and using a photocatalyst as titanium oxide here is given. Activated carbon, and the phosphate of the titanium which is a quadrivalent metal and the titanium oxide mixture which contained with divalent the hydroxide of the zinc which is a metal with low electronegativity were mixed by the weight ratio 50:50, a binder and water were added, it was made to distribute and the slurry was adjusted. By applying said slurry to an inorganic system base material, and drying, the base material holding the powder of a catalyst constituent was obtained.

[0040] Without adding an example of comparison 1 inorganic system compound constituent, titanium oxide was mixed with activated carbon by 50:50, a binder and water were added, it was made to distribute and the slurry was adjusted. By applying said slurry to an inorganic system base material, and drying, the base material holding the powder of a catalyst constituent was obtained.

[0041] A binder and water are added into the titanium oxide mixture containing phosphoric-acid titanium and zinc hydroxide, it was distributed, without adding example of comparison 2 adsorbent, and the slurry was adjusted. By applying said slurry to an inorganic system base material, and drying, the base material holding the powder of a catalyst constituent was obtained.

[0042] The removal ability to the odor component of the base material obtained in the example 1 and the example of a comparison was measured as follows about hydrogen-sulfide gas and each ammonia gas.

[0043] the obtained base material -- fixed spacing -- it was, and the laminating was carried out and it installed in evaluation equipment as shown in drawing 1 . The odor component (a hydrogen sulfide, ammonia) was poured in, and a fan's airflow was set up so that the inlet-port concentration of a catalyst might be set to 4 ppm [ of hydrogen sulfides ], and ammonia 20ppm, respectively.

[0044] It divided, when not considering as the case where ultraviolet rays are irradiated, and the odor component was poured in, the outlet concentration of a catalyst was measured with the indicator tube, and it asked for the initial deodorization engine performance (elimination factor).

[0045]

[Table 1]

表1 各サンプルの除去率

ガス	除去率 (%)			
	硫化水素		アンモニア	
光照射	なし	あり	なし	あり
経過時間	30 s	30 s	30 s	30 s
実施例1	80	100	80	100
比較例1	48	56	44	55
比較例2	26	35	32	47

$$\text{除去率 (\%)} = \left[ \left\{ \left( \text{初期濃度} \right) - \left( \text{一定時間後の濃度} \right) \right\} / \left( \text{初期濃度} \right) \right] \times 100$$

[0046] While an odor component is removable to a basic odor component and an acid odor component even if he has no optical exposure if the catalyst acquired in the example 1 is used so that more clearly than Table 1, an optical exposure can remove further more much more efficiently.

[0047] As inorganic system porosity matter, although activated carbon was used as an example of representation, by this example, an ingredient front face tends to show hydrophobicity, and activated carbon and a high silica zeolite show the adsorption property excellent also in the system which contains moisture in atmospheric air by it. Moreover, physical adsorption by the van der Waals force is a subject, the adsorption to these is reversible, and carries out desorption by condition change, such as high temperature and reduced pressure, and the enriching recovery of it becomes possible. the capacity which fixes a photocatalyst as the result -- excelling -- \*\*\*\* -- in addition -- and since adsorption power is good, it is used suitably, and the good deodorization engine performance can be obtained. Moreover, it thinks from a physical-adsorption subject's property, and even if it uses silica gel, sepiolite, a bentonite, magnesium sulfate, etc., it \*\*\*\* with that from which the same result is obtained.

[0048]

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-276194

(P2001-276194A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-ト-ト* (参考)
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 C 0 8 0
9/01		9/01	B 4 D 0 4 8
9/18		9/16	D 4 G 0 6 6
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 20/18	E 4 G 0 6 9
	Z A B	20/20	D
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-95815 (P2000-95815)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 田中 裕希

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 小林 千尋

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 庄野 信浩

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱臭触媒材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 種々の臭気成分を効率的かつ長期間にわたり除去できる脱臭触媒材料の提供。

【解決手段】 吸着剤と光触媒と無機系複合組成物とを含有してなる脱臭触媒材料。前記吸着剤は、活性炭、ハイシリカゼオライト、シリカゲル、セピオライト、ペントナイト、硫酸マグネシウムからなる群のうち少なくとも1種を含有してなる無機系多孔質物質である。前記光触媒は酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンのうちいずれか一つである。前記無機系複合組成物は、2価の金属の水酸化物および4価の金属のリン酸塩とを含有する。

(2)

特開2001-276194

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸着剤と光触媒と無機系複合組成物とを含有してなる脱臭触媒材料。

【請求項2】 前記吸着剤が、無機系多孔質物質である請求項1記載の脱臭触媒材料。

【請求項3】 前記無機系多孔質物質が活性炭、ハイシリカゼオライト、シリカゲル、セピオライト、ペントナイト、硫酸マグネシウムからなる群のうち少なくとも1種を含有してなる請求項2記載の脱臭触媒材料。

【請求項4】 前記光触媒が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンのうちいずれか一つであることを特徴とする請求項1から3何れかに記載の脱臭触媒材料。

【請求項5】 前記無機系複合組成物が、金属水酸化物および金属リン酸塩とを含有することを特徴とする請求項1から4何れかに記載の脱臭触媒材料。

【請求項6】 前記金属水酸化物の金属が2価であることを特徴とする請求項5に記載の脱臭触媒材料。

【請求項7】 前記金属水酸化物の金属の電気陰性度が小さいことを特徴とする請求項5又は6に記載の脱臭触媒材料。

【請求項8】 前記金属リン酸塩の金属が4価であることを特徴とする請求項5から7何れかに記載の脱臭触媒材料。

【請求項9】 表面が請求項1から8いずれかに記載の脱臭触媒材料で被覆された基材を有する脱臭触媒部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸着剤と光触媒と無機系複合組成物とを含有してなる脱臭触媒材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、家庭、オフィス、病院などの生活環境において様々な悪臭に対する関心が高くなっている。これら臭気成分や有害成分には、数多くの化合物、例えば、アンモニア、アミン類（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミンなど）などの窒素含有化合物、硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄含有化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、辛酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸などの低級脂肪酸類などが含まれる。このように、生活環境には、低級脂肪酸などの酸性臭気成分、窒素含有化合物などの塩基性臭気成分、硫黄含有化合物、アルデヒド類などの中性臭気成分などの種々の臭気成分が存在する。実際の悪臭成分は複雑で、種類の異なる複数の成分を有効に除去することは困難である。

【0003】このような悪臭に対する処理技術の研究は近年盛んになり、マスキング法、化学的方法、生物学的消臭法、吸着法のような種々の対策が提案されている。

2

【0004】悪臭物質を除去するため、種々の脱臭触媒、例えば、吸着剤を繊維に担持させた脱臭触媒が用いられている。

【0005】また、メンテナンスフリーを狙って、酸化チタンをはじめとする光触媒が、その強力な酸化力を利用して脱臭材料として用いられている。

【0006】その他、吸着剤と酸化チタンを繊維に担持させた脱臭触媒が提案されている。

【0007】しかし、ガス中の臭気成分を除去する吸着剤としては、硫化水素などの酸性成分あるいはアンモニアなどの塩基性成分のどちらかには有効であるが、他方に対してはあまり効果がないものが一般的である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来から使用されてきた脱臭触媒材料は、吸着剤のみで構成されていた場合、吸着容量に限界があるので、臭気成分の吸着量が飽和吸着容量に達すると脱臭できなくなっていた。

【0009】光触媒を用いた場合は、反応が固体表面反応であるため、空気中の成分を触媒表面にいったん吸着する必要があるが、酸化チタン自体は比表面積が300m<sup>2</sup>/g程度であってさほど大きくないため、吸着速度が遅く光触媒だけでは能力が不十分であった。

【0010】また、吸着剤と酸化チタンを繊維に担持させた脱臭触媒では、吸着剤のおかげで吸着能力が十分であったとしても、酸化チタンが固体酸であるがゆえに、酸性ガスに対する吸着が吸着剤でのみ行われてしまい、酸化チタンへの拡散は行なわれにくい。酸性ガスは拡散・分解されることなく吸着剤の吸着サイトを埋めていき、飽和吸着容量に達した時点で、脱臭効果がなくなってしまう。そのため、別途酸性ガスを吸着するような触媒を用意しなければならなかった。

【0011】よって、本発明の目的は、種々の臭気成分を効率的かつ長期間にわたり除去できる脱臭触媒材料を提供することにある。本発明の他の目的は、酸性臭気成分及び塩基性臭気成分に対して高い除去能を有する脱臭触媒材料を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、光照射の有無に拘わらず、臭気成分を効率よく除去できる脱臭触媒材料を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、前記の如き優れた特性を有する脱臭触媒材料を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、吸着剤と光触媒と無機系複合組成物、特に無機系多孔質物質の吸着剤と酸化チタンや酸化亜鉛などの光触媒機能を有する光触媒と特定のリン酸塩及び水酸化物からなる複合組成物とを併用した脱臭触媒材料を使用することにより、種々の臭気成分を除去できるとともに、臭気成分に対する除去能が長期間にわたり持続することを見いだし、本発明を完成した。



(3)

特開2001-276194

3

【0013】第1の発明では、吸着剤と光触媒と無機系複合組成物とを含有してなる脱臭触媒材料を提供する。

【0014】本発明において、複合組成物がその各材料の表面に存在するおかげで、特定のガスしか吸着しなかった吸着剤も高い触媒活性を示し、種々の臭気成分を吸着することができるようになる。また光触媒が固体酸であったとしても、酸性ガスの光触媒への拡散が行なわれるようになり、臭気成分の一連の吸着・拡散・分解反応がおこり、脱臭効果が長期にわたり持続する。

【0015】第2の発明では、前記吸着剤が、無機系多孔質物質である第1の発明記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0016】本発明において、用いられる無機系多孔質物質は比表面積が大きいため、吸着速度が速く、吸着剤として優れた物質であり、その吸着特性は吸着すべく悪臭物質がアンモニアやアミンのようなアルカリ臭の場合、その多孔質部分に悪臭物質を吸着したり、多孔質部分に吸着された水分に更に悪臭成分を結合（溶解）させることにより吸着脱臭が可能となる。また硫黄分を含む硫化水素などの酸性臭についても複合組成物が存在することにより吸着が可能となっている。また無機系多孔質物質であるがゆえに、自身の光触媒による分解を受けないため、異臭の原因となる中間生成物を発生しない。

【0017】第3の発明では、前記無機系多孔質物質が活性炭、ハイシリカゼオライト、シリカゲル、セピオライト、ペントナイト、硫酸マグネシウムからなる群のうち少なくとも1種を含有してなる第2の発明記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0018】本発明において、用いている無機系多孔質物質は臭気成分を吸着するもの、さらに光触媒を担持、固定するためのものであるが、一般の無機系多孔質物質は光触媒を吸着固定する能力に大きな差があるので上記群から選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。そのような特定の物質を用いると脱臭触媒中の光触媒の含有量を大幅に向上させることができる。

【0019】第4の発明では、前記光触媒が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンのうちいずれか一つであることを特徴とする第1の発明から第3の発明の何れかに記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0020】本発明において、活性が高く酸化力の大きい光触媒を用いることによって、悪臭成分が分解されると、吸着剤又は、光触媒自体は吸着能力を回復させ、さらなる悪臭物質を吸着固定する。以上の作用を繰り返すことにより長期にわたる繰り返し脱臭を行うことができる。特に、 $TiO_2$  は、アナターゼ型、ブルカイト型、ルチル型、アモルファス型などのいずれであってもよい。好ましい  $TiO_2$  には、アナターゼ型酸化チタンが含まれる。

【0021】第5の発明では、前記無機系複合組成物が、金属水酸化物および金属リン酸塩とを含有すること

4

を特徴とする第1の発明から第4の発明の何れかに記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0022】本発明において、無機系複合組成物を用いることにより、水酸化物と水不溶性リン酸塩の混合ゲル化合物が生成され、吸着剤および光触媒に混合することによって、これまで特定の臭気成分しか脱臭できなかったものが、触媒活性・吸着能力の向上がおこり、種々の臭気成分を長期間にわたり効率よく除去できるようになる。

【0023】第6の発明では、前記金属水酸化物の金属が2価であることを特徴とする第5の発明に記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0024】本発明において、2価金属の水酸化物を用いることにより、水酸化物と水不溶性リン酸塩の混合ゲル化合物が生成され、吸着剤および光触媒に混合することによって、酸性成分、特に硫化物の脱臭が強化される。

【0025】水酸化物を形成する二価金属は、周期表の族の如何を問わず、二価の金属であればよい。二価金属には、例えば、銅などの周期表1B族元素、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの周期表2A族元素、亜鉛、カドミウムなどの周期表2B族元素、クロム、モリブデンなどの周期表6A族元素、マンガンの周期表7A族元素、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどの周期表8族元素などが挙げられる。これらの二価金属の水酸化物は、単独で使用してもよく2種又はそれ以上混合して使用してもよい。

【0026】好ましい二価金属には遷移金属、例えば、銅などの周期表1B族元素、亜鉛などの周期表2B族元素、マンガンの周期表7A族元素、鉄、コバルト、ニッケルなどの周期表8族元素が含まれる。特に好ましい二価金属には、銅、亜鉛などが含まれ、鉄、コバルト、ニッケルも好ましい。

【0027】これら二価金属の水酸化物は、通常、弱酸性ないし弱アルカリ性領域（ $pH4 \sim 10$ ）で水不溶性または難溶性である。また、前記水酸化物は、結晶質であってもよいが、非晶質である場合が多い。また、前記水酸化物は一種であってもよいし、二種以上の金属水酸化物であってもよい。

【0028】第7の発明では、前記金属水酸化物（ $M-O-H$ ）の金属の電気陰性度が小さいことを特徴とする第5の発明又は第6の発明に記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0029】本発明において、金属水酸化物の金属（記号をMとする）の電気陰性度が小さい場合、金属が酸素イオンの電子対と反応しやすくなり結合が弱まる。逆に  $O-H$  結合が強まり、 $M-O-H \rightleftharpoons M^+ + OH^-$  の解離が有利になり、表面金属イオンが塩基点として作

(4)

特開2001-276194

5

用するため、酸性成分、特に硫化物の脱臭が強化される。

【0030】電気陰性度が小さい金属とは、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、マンガン、タングステン、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙げられる。これらの金属のうち特に、亜鉛が好ましく、マグネシウム、カルシウム、ベリリウム、アルミニウムも好ましい。

【0031】第8の発明では、前記金属リン酸塩の金属が4価であることを特徴とする第5の発明から第7の発明の何れかに記載の脱臭触媒材料を提供する。

【0032】本発明において、4価の金属を用いると、水酸化物と水不溶性リン酸塩の混合ゲル化合物が生成され、吸着剤および光触媒に混合することによって、吸着剤および光触媒の吸着能が向上される。

【0033】リン酸塩を形成する四価金属は、四価の金属である限り、周期表における族は特に制限されない。四価金属には、周期表4族元素、例えば、4A族元素（チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウムなど）、4B族元素（ゲルマニウム、スズ、鉛など）が含まれる。これらの金属のうち、周期表4A族元素に属する金属、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウムや、4B族元素、例えばスズが好ましい。特に、チタン及びジルコニウムが好ましく、スズも好ましい。

【0034】リン酸塩を構成するリン酸には、種々のリン酸、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸などが含まれる。リン酸はオルトリン酸、メタリン酸またはピロリン酸である場合が多い。また、リン酸塩にはオルトリン酸水素塩などのリン酸水素塩も含まれる。なお、本明細書において、特に言及しない場合、「リン酸」はオルトリン酸を意味する。

【0035】これらの四価金属のリン酸塩は、通常、水不溶性または難溶性である。さらに、前記リン酸塩は、結晶質塩であってもよいが、好ましくは非晶質塩である。これらの四価金属リン酸塩は、単独または2種以上組合わせて使用できる。

【0036】第9の発明では、表面が第1の発明から第8の発明のいずれかに記載の脱臭触媒材料で被覆された基材を有する脱臭触媒部材を提供する。

6

\*【0037】本発明において、基材表面を脱臭触媒材料で被覆することにより、種々の臭気成分を除去できるとともに、臭気成分に対する除去能が長期間にわたり持続する触媒が得られる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を実施例を元に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0039】

【実施例】実施例1

ここでは無機系多孔質物質を活性炭、光触媒を酸化チタンとしたときの例を挙げる。活性炭と、4価金属であるチタンのリン酸塩、2価で電気陰性度の低い金属である亜鉛の水酸化物を含んだ酸化チタン混合物とを重量比50:50で混合し、バインダーと水を添加し、分散させスラリーを調整した。無機系基材に前記スラリーを塗布し乾燥することによって、触媒組成物の粉末を保持する基材を得た。

【0040】比較例1

無機系複合組成物を加えずに、活性炭と酸化チタンを50:50で混合し、バインダーと水を添加し、分散させスラリーを調整した。無機系基材に前記スラリーを塗布し乾燥することによって、触媒組成物の粉末を保持する基材を得た。

【0041】比較例2

吸着剤を加えずに、リン酸チタン、水酸化亜鉛を含んだ酸化チタン混合物にバインダーと水を添加し、分散させスラリーを調整した。無機系基材に前記スラリーを塗布し乾燥することによって、触媒組成物の粉末を保持する基材を得た。

【0042】実施例1および比較例で得られた基材の臭気成分に対する除去能を、硫化水素ガス、アンモニアガスそれぞれについて次のように測定した。

【0043】得られた基材を一定間隔において積層し、図1に示すような評価装置に設置した。臭気成分（硫化水素、アンモニア）を注入し、触媒の入口濃度がそれぞれ硫化水素4ppm、アンモニア20ppm、となるようにファンの風量を設定した。

【0044】紫外線を照射した場合としない場合に分け、臭気成分を注入し、検知管により触媒の出口濃度を測定して、初期脱臭性能（除去率）を求めた。

【0045】

【表1】

表1 各サンプルの除去率

ガス	除去率 (%)			
	硫化水素		アンモニア	
光照射	なし	あり	なし	あり
経過時間	30s	30s	30s	30s
実施例1	80	100	80	100
比較例1	48	56	44	55
比較例2	26	35	32	47

$$\text{除去率 (\%)} = \left[ \left( \frac{\text{初期濃度} - (\text{一定時間後の濃度})}{\text{初期濃度}} \right) \right] \times 100$$

(5)

特開2001-276194

7

8

【0046】表1より明らかなように、実施例1で得られた触媒を用いると、塩基性臭気成分および酸性臭気成分に対して光照射なしでも臭気成分を除去できるとともに、光照射により、さらにより一層効率よく除去できる。

【0047】本実施例では、無機系多孔質物質として、活性炭を代表例として用いたが、活性炭やハイシリカゼオライトは材料表面が疎水性を示す傾向があり、大気中で水分を含む系でも優れた吸着特性を示す。また、これらへの吸着はvan der Waals力による物理吸着が主体で、可逆的で高温、減圧など条件変化により脱着し、濃縮回収が可能となる。その結果として光触媒を固着す\*

\*る能力に優れておりなおかつ吸着力が良好であるので好適に用いられ、良好な脱臭性能を得ることができる。また物理吸着主体の特性から考えて、シリカゲル、セピオライト、ペントナイト、硫酸マグネシウム等を用いても同様の結果が得られるものと推認される。

【0048】

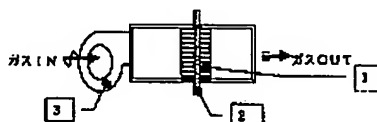
【図面の簡単な説明】

【図1】光触媒脱臭体評価装置

【符号の説明】

- 1 脱臭触媒
- 2 紫外線ランプ
- 3 送風ファン

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B01J 20/18		B01J 21/06	A
20/20		23/06	A
21/06		23/14	A
23/06		23/30	A
23/14		27/18	A
23/30		35/02	ZABJ
27/18		37/02	301M
35/02	ZAB	B01D 53/36	H
37/02	301		ZABJ

# DEODORIZING CATALYST MATERIAL

Patent Number: JP2001276194

Publication date: 2001-10-09

Inventor(s): TAMAKA HIROKI; KOBAYASHI CHIHIRO; SHONO NOBUHIRO

Applicant(s): TOTO LTD

Requested Patent: ☐ JP2001276194

Application Number: JP20000095815 20000330

Priority Number(s):

IPC Classification: A61L9/00; A61L9/01; A61L9/16; B01D53/86; B01J20/18; B01J20/20; B01J21/06; B01J23/06; B01J23/14; B01J23/30; B01J27/18; B01J35/02;

EC Classification:

Equivalents:

## Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a deodorizing catalyst material capable of efficiently removing various odor components over a long period.  
**SOLUTION:** The deodorizing catalyst material contains an adsorbent, a photocatalyst and an inorganic complex composition. The adsorbent is an inorganic porous substance containing at least one kind selected from the group consisting of activated charcoal, high silica zeolite, silica gel, sepiolite, bentonite, and magnesium sulfide. The photocatalyst is either titanium oxide, zinc oxide or tungsten oxide. The inorganic complex composition contains a bivalent metal hydroxide and a tetravalent metal phosphate.

Data supplied from the esp@cenet database - 12